

Criterio de Equilibrio Químico y Cinética Química en Sólidos. Aplicación a la Concentración de Defectos Cristalinos al Equilibrio.

(ASO)

1. Criterio de Equilibrio Químico.

Consideremos un sólido, de composición dada, que está al equilibrio de temperatura y presión, y donde los campos externos son despreciables. Bajo condiciones dadas de composición, presión y temperatura, el equilibrio químico dependerá de factores que tienden a desordenar y a ordenar las unidades básicas de la microestructura, los átomos.

Así:

- A mayor valor del parámetro **temperatura**, T , mayor será el nivel de desorden atómico.

La energía térmica es caótica; los átomos de un sólido vibran en torno a sus posiciones de equilibrio. (Supongamos que se está a una temperatura suficientemente alta como para que un aumento de temperatura no afecte la frecuencia de vibración, pero sí aumente en promedio la amplitud de las vibraciones. Para que se dé lo anterior, para los materiales de enlace fuerte, considerar que se está a temperaturas superiores a la ambiente).

- Los **enlaces** tienden a ordenar a los átomos, según el orden correspondiente al pertinente tipo de enlace.

Al estar ordenados los átomos, por la vía de satisfacer al máximo los enlaces, la entalpía H del sistema tiende a bajar. (H se puede medir como calor). La entalpía es una energía y una función de estado.

- El **Segundo Principio de la Termodinámica** establece que, al evolucionar espontáneamente, un sistema tiende a maximizar su desorden.

Esto significa que la entropía S del sistema tiende a subir; también podemos decir que $(-S)$ tiende a bajar.

Los tres anteriores factores deben compatibilizarse para llegar a la situación de equilibrio.

En Física, para todo sistema existe una función de energía apropiada cuyo mínimo corresponde al equilibrio. Para el caso del equilibrio químico, la energía libre de Gibbs, G , es la función de estado que engloba todos los compromisos expuestos:

$$G = H - TS$$

Así, al equilibrio químico, un sistema, tiende a evolucionar de modo de minimizar su energía G .

De manera que el criterio de equilibrio para sistemas químicos, a composición, temperatura y presión dadas, es G mínimo.

(Nótese que el análisis anterior NO considera el tiempo).

En la Fig. 1 se ilustran los conceptos de equilibrio estable, metaestable e inestable, que se definen en relación con la función G .

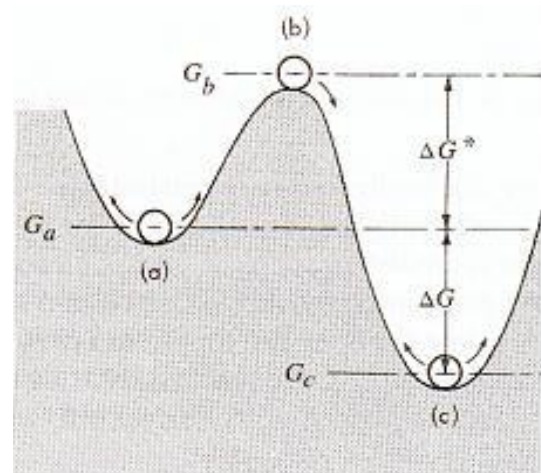


Figura 1. Estados de equilibrio a) metaestable, b) inestable y c) estable, en un gráfico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso. Los estados de equilibrio estable y metaestable(s) corresponden a mínimos de la función G . El estado de equilibrio estable es el mínimo absoluto.

2. Cinética Química en Sólidos

Para que un sistema material evolucione, sus átomos deben moverse. Ahora bien, la difusión atómica es un proceso térmica-mente activado: las vibraciones térmicas de los átomos de la red pueden permitir superar la barrera de energía entre el equilibrio metaestable al equilibrio estable. La altura de dicha barrera, ΔG^* , depende de la intensidad del enlace. La probabilidad p de superar la barrera está dada por las estadísticas de Boltzmann: $p = \exp(-\Delta G^*/RT)$, donde R es la constante de los gases.

Mientras más intenso sea el enlace, mayor será la barrera ΔG^* . En tanto que mientras mayor sea T , mayor será la probabilidad de superar esa barrera.

Si T fuese suficientemente baja, (a lo cual se asocia una energía cinética kT también baja, donde k es la constante de Boltzmann) se podría llegar a no superar nunca la barrera, y el sistema no sería capaz de llegar al equilibrio estable. Por el contrario, a T suficientemente elevada, el sistema evolucionará muy rápido hacia el pozo correspondiente al equilibrio estable. De esta manera, T influye sobre la **cinética** (velocidad, tiempo) para alcanzar al equilibrio. Equilibrio y cinética químicos son conceptos distintos, aunque los dos se relacionan con la temperatura.

3. Algunas Precisiones

Al expresar el equilibrio químico consideramos un sistema a presión, temperatura y composición dadas. Nótese que estas tres variables son las variables termodinámicas intensivas; esto es, aquellas que no dependen de la masa del sistema, como sí dependen, por ejemplo, el volumen, el calor, la energía interna, etc.

Ha de entenderse que el Criterio de Equilibrio Químico se aplica cuando los enlaces, (esto es, la Química), tienen un rol relevante. También se entiende que hay equilibrio térmico y de presión, y que la composición es homogénea. Además, se asume que ningún tipo de campo (eléctrico, gravitacional, de fuerzas, etc.) tiene un efecto significativo. De haber campos, se

debe agregar términos a la expresión de la energía a minimizar, que en este caso era sólo G .

4. Ejemplos de Aplicación

Consideremos una caja adiabática separada en dos compartimientos, en uno de los cuales hay He (1 atm, 20°C) y en el otro Ar (1 atm, 20°C). Al retirar la pared que separa a los dos gases: a) ¿qué ocurre?, b) ¿por qué ocurre eso?, y c) ¿qué pasa con G ?

Respuestas:

a) Los gases se mezclan y la mezcla llena todo el volumen

b) En este caso la entropía S controla al sistema. Al maximizarse la entropía (2° Principio de la Termodinámica), el desorden deberá aumentar y cada gas llenará todo el volumen interior.

c) Este no es un caso de equilibrio químico, porque la Química (los enlaces) no juegan ningún rol relevante; de hecho estos son gases inertes.

En relación con la respuesta c), H es una constante. De modo que la evolución del sistema depende sólo de la evolución del segundo sumando en la expresión $G = H - TS$. En este caso, minimizar G , corresponde a maximizar S , a $T = 20^\circ\text{C}$, conforme a lo expresado en b).

5. Concentración de Defectos Cristalinos al Equilibrio

La presencia de defectos cristalinos corresponde a una forma de desorden; esto es, a enlaces insatisfechos. Por ello, al aumentar la concentración de defectos cristalinos aumenta la entalpía H del sistema. Convengamos en que por cada unidad del defecto cristalino de interés, H aumentará en una cantidad h .

Para tener, bajo condiciones de equilibrio, una cierta cantidad de defectos cristalinos, es necesario que el término de desorden, $-TS$, compense el aumento de entalpía, H . En particular, **si suponemos que estamos al equilibrio** y consideramos una situación a $T = 0$ [K], entonces $G = H$. De esta manera, minimizar G corresponderá a minimizar H ; un mínimo de H aquí corresponde a un cristal sin defectos. De modo que al equilibrio químico y 0 [K], el

sólido corresponderá a un cristal perfecto, con cero defectos. En seguida, al aumentar la temperatura, el término entrópico $(-TS)$, que tiende a desordenar, se hará más importante. Entonces, al crecer T , la concentración de defectos al equilibrio también crecerá; mientras mayor sea la temperatura, mayor será la concentración de defectos al equilibrio aceptable.

En el caso de las vacancias (un tipo de defecto puntual, muy relevante para la difusión atómica), a una temperatura alta del sólido, próxima a la respectiva temperatura de fusión, la concentración de vacancias al equilibrio es del orden de 1 vacancia cada 1.000 átomos. Para otros defectos cristalinos, donde h es muy elevado, (caso de autointersticiales, dislocaciones, bordes de grano, etc.), la cantidad de defectos al equilibrio será bajísima, incluso a temperaturas altas. Por ello, de existir tales otros defectos, ellos no estarán al equilibrio estable, sino que al equilibrio metaestable, ver Fig 1.

Consideremos otros ejemplos de metaestabilidad. Supongamos un cristal a alta temperatura; por ende, después de un tiempo breve se llegará al equilibrio, particularmente de concentración de vacancias. Si enfriamos rápidamente (temple) este cristal, el sistema no alcanzará a evolucionar en forma suficientemente rápida, de manera que a temperatura ambiente quedará una concentración de vacancias retenidas. La temperatura ambiente es suficientemente baja como para que los átomos no se muevan, de modo que el sistema ya frío no evolucionará. Esta concentración retenida será mayor que la de equilibrio a temperatura ambiente. Entonces, a temperatura ambiente se tendrá una concentración **real** de vacancias metaestables, superior al valor de equilibrio estable.

En algunos reactores nucleares, la reacción del combustible, bajo la acción del bombardeo de neutrones, es detenida bajando unas fundas tubulares de aleaciones de Zr. De manera que el bombardeo de neutrones de alta energía se hace en un momento sobre la funda. Tal bombardeo genera una enorme cantidad de vacancias en esta última, al desplazar a los átomos

desde sus posiciones en la red. Como consecuencia, la funda se infla significativamente. Ello implica el riesgo de que posteriormente la funda se trabe, esto en un ambiente en que es muy difícil trabajar. Claramente la concentración de vacancias generada por el bombardeo de neutrones es muy superior a la de equilibrio según se indicó antes.

6. Concentración de vacancias al equilibrio.

Definamos como concentración de vacancias a $C_v = n / (n + N)$, donde n y N son el número de vacancias y de sitios, respectivamente. Además, sea C_v^* la concentración de vacancias al equilibrio, la cual resulta de aplicar el criterio G mínimo.

Como se verá, la concentración de vacancias al equilibrio es siempre pequeña (menor que $1/1.000$); además, estas vacancias se dispersan en el cristal. Así, se trata de una solución diluida de vacancias al equilibrio; por lo tanto: $C_v \approx n / N$.

Sea h el aumento de entalpía al incrementar en una (1) vacancia la cantidad de vacancias al equilibrio, es decir, en la solución diluida. Bajo estas condiciones, H crece linealmente con n , según $H = nh$. Supongamos además que nuestro sistema vacancias-átomos es de tamaño molar; en todo caso es un tamaño muy grande. La entropía del sistema átomos –vacancias queda dada por la expresión de la entropía de mezcla, que se deduce en los cursos de Termodinámica Estadística. Sobre la base de lo anterior se llega a:

$C_v^* = \exp(-h/(kT))$, donde k es la constante de Boltzman.

Alternativamente, se puede escribir:

$$C_v^* = \exp(-N_0 h / ((N_0 k) T)) = \exp(-E_v / (RT))$$

donde: N_0 , número de Avogadro, R : constante de los gases y E_v , entalpía para formar un mol de vacancias del tipo que hay en la solución diluida.

(Para los sólidos, dado que su volumen es bastante independiente de la presión, dentro de ciertos rangos, la entalpía, H , es aproximadamente igual a la energía interna, E).